Katalytische Reduktion von
Oxymethylen - Benzyl - Aethyl - Methyl - Keton

Kondensation von Oxymethylen-Acetophenon mit Phenyl-hydroxylamin.

÷

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität BASEL

von

ALFRED CHRISTEN
BASEL

÷

ÉDITIONS «ALSATIA» SAINT-LOUIS
1926

Katalytische Reduktion von
Oxymethylen - Benzyl - Aethyl - Methyl - Keton

Kondensation von Oxymethylen-Acetophenon mit Phenylhydroxylamin.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität BASEL

von

ALFRED CHRISTEN
BASEL

ÉDITIONS «ALSATIA» SAINT-LOUIS
1926

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. RUPE und Dr. Fr. FICHTER.

Basel, den 4. Mai 1926.

Prof. Dr. H. RUPE
Dekan

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548816_0061

EINLEITUNG.

Vorliegende Arbeit bildet insofern eine Erweiterung der Arbeiten von Hans Rupe und Hans Müller über die Reduktionsprodukte des Oxymethylenacetophenons und des 1-Oxymethylen-1-benzyl-acetons, als ein drittes Oxymethylenderivat, das Oxymethylen-benzyl-äthyl-methyl-Keton, katalytisch reduziert wurde. Wie der experimentelle Teil zeigt, gelang es hier, den erwarteten Ketoalkohol und Derivate desselben zu erhalten, wenn auch durch die ausserordentliche Empfindlichkeit und Unbeständigkeit sowohl des Oxymethylenderivates selbst, als auch des ungereinigten Ketoalkohols die Arbeit sehr erschwert wurde, und es erst durch Destillation im Hochvacuum (verlöschendes Kathodenlicht) gelang, zu einem reinen, brauchbaren Präparat zu gelangen. In Anlehnung an die Arbeit von Walter Diehl über die Kondensation von Oxymethylencampher mit Phenylhydroxylamin war es eine weitere Aufgabe dieser Arbeit, das Oxymethylen-benzyl-äthyl-methyl-keton mit Phenylhydroxylamin zu kondensieren und die erhaltene Verbindung durch Darstellung von Derivaten zu identifizieren. Leider konnte diese Aufgabe nicht gelöst werden, da zwar beim Versuch zur Kondensation eine Reaktion eintrat, das Reaktionsprodukt aber flüssig und ganz unbeständig war, sodass weder ein festes, krystallines, noch ein reines flüssiges Kondensationsprodukt erhältlich war. Vielleicht ist der Misserfolg dieser Arbeit in der überwiegend aliphatischen Natur des Oxymethylenderivates

zu suchen. Von dieser Voraussetzung ausgehend wurde dann versucht, die Kondensation mit einem mehr aromatischen Oxymethylenderivat, dem Oxymethylenacetophenon, durchzuführen, wobei sich zeigte, dass diese Reaktion ohne Schwierigkeit glatt durchführbar ist. Die Konstitution dieses Kondensationsproduktes konnte restlos bewiesen werden, indem die Gegenwart der N-OH Gruppe durch Aether und Ester, die Ketogruppe durch ein Semicarbazon, die Methylendoppelbindung aber durch ein Dibromid nachgewiesen werden konnte. Einen weiteren Konstitutionsbeweis liefert ein erstes Reduktionsprodukt des Phenylhydroxylaminderivates, das als Anilid des Oxymethylenacetophenons aufgefasst werden kann und als solches ausser durch Reduktion mit Nickel und Wasserstoff oder mit Zinkstaub und Eisessig auch synthetisch dargestellt werden kann durch Kondensation von Natrium-oxymethylen-acetophenon mit Anilinchlorhydrat.

Eigentümlich gestaltet sich die Reduktion dieses Phenylhydroxylamin-methylen-acetophenons. Mit Zinkstaub und Eisessig reduziert, wird nur die N-OH Gruppe zur NH-Gruppe verwandelt, während Doppelbindung und Ketogruppe intakt bleiben. Mit Nickel und Wasserstoff hingegen lässt sich sozusagen eine fraktionierte, partielle Reduktion durchführen, die je nach den Bedingungen und nach der Einwirkungsdauer das erwähnte Anilid, ein gesättigtes Keton oder durch Reduktion der Ketogruppe sogar einen sekundären Alkohol liefert.

Im übrigen wurde in vorliegender Arbeit bei der Kondensation von Aethyl-methyl-Keton mit Benzaldehyd ein bisher nicht bekanntes Monochlorhydrat des Dibenzyliden-äthyl-methyl-ketons isoliert, und erstmals durch katalytische Reduktion des Benzyliden-äthyl-methyl-ketons das von H. Müller durch Reduktion des Benzoylesters von 1-Oxymethylen-1-benzyl-aceton erhaltene Benzyl-äthyl-methyl-keton dargestellt.

I. Ausgangsmaterial: $C_6H_5 - CH = \underset{\displaystyle CO - CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH_3$

* Benzylidenäthylmethylketon.

II. Katalytische Reduktion dieses Ketons mit Nickel und Wasserstoff zu $C_6H_5 - CH_2 - \underset{\displaystyle CO - CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH_3$

Benzyläthylmethylenketon.

III. Darstellung des Oxymethylenderivates:

** $C_6H_5 - CH_2 - \underset{\displaystyle CO - CH = CH - OH}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH_3$

IV. Katalytische Reduktion dieses Oxymethylenbenzyläthylmethylketon mit Nickel und H_2 **zu dem Ketoalkohol:** $C_6H_5 - CH_2 - \underset{\displaystyle CO - CH_2 - CH_2 - OH}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH_3$

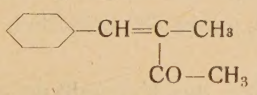
Derivate dieses Alkohols.

V. Einwirkung von Phenylhydroxylamin auf das Oxymethylenäthlmethylketon zu dem Körper

$$C_6H_5 - CH_2 - \underset{\displaystyle CO - CH = CH - N - C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH_3 \qquad \overset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{}}$$

Derivate davon.

Ausgangsmaterial.



Benzyliden-äthyl-methyl-Keton.

Harries gibt an, dass beim Einwirken von trockenem Chlorwasserstoffgas auf ein gut gekühltes Gemisch von 180 gr Aethyl-methyl-Keton und 140 gr reinem Benzaldehyd das Kondensationsprodukt Benzyliden-Aethyl-

* Benzylidenäthylmethylketon: Nach Harries C. 1902 I. 871.

** Oxymethylenbenzyläthylmethylketon: Darstellung nach H. Müller, Helv. 1921 S. 854.

Methyl-Keton erst im Verlauf von 1 bis 2 Tagen als rotes Oel ausfalle. (C. 1902. I. 871). Er schreibt darüber wörtlich: « — — Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch rot, und nach 1—2 Tagen ist die Einwirkung beendet. Das Oel wird mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, mit Wasser gewaschen und in Aehter aufgenommen und getrocknet. Beim Abdestillieren dieses Aethers krystallisiert der Rückstand in grossen Nadeln von eigentümlich campherartigem Geruch. — »

Demgegenüber erhielt ich bei der Kondensation obiger Körper mit ganz trockenem HCl-Gas und bei starker Kühlung schon nach kurzer Zeit Rotfärbung, beim Weitereinleiten von Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung aber einen harten Krystallkuchen von dunkel braunroter Farbe. Allerdings zerfallen die Krystalle schon beim blossen Schütteln mit Wasser unter HCl-Abspaltung. Auch das so entstandene dunkelbraune Oel gibt immer noch Salzsäure ab, und ist trotz mehrmaligen Schüttelns mit NaOH sehr schwer ganz säurefrei zu erhalten. Erst bei einer zweiten Vacuumdestillation erhielt ich das erwartete Benzyliden-Aethyl-Metyl-Keton ganz rein als helles, bei 129° (12mm) übergehendes Oel, das beim Erkalten zu einer kompakten Masse langer Krystallnadeln erstarrte. Aus 50%igem Alkohol umkrystallisiert, ist der Körper in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 38° erhältlich. Ausbeute jedoch nur 87%.

Beim Zersetzen des Krystallkuchens mit verdünnter NaOH fällt aber noch ein weisser krystalliner Niederschlag aus, der beim Ausschütteln mit Aether nicht in Lösung ging. Dieser Körper wurde abfiltriert, mit wenig Aether gewaschen und getrocknet. Was konnte dieser Körper nun sein?

Harries erwähnt bei der Beschreibung obiger Reaktion in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft (1902. I. 970) die Möglichkeit, dass sich als Zwi-

schenprodukt ein Salzsäureadditionsprodukt

$$C_{11} - H_{13} - O - Cl$$

bilde, welches aber sehr leicht die Salzsäure verliere. Der von uns erhaltene Körper war nun aber sehr widerstandsfähig, war kaum in irgend einem Lösungsmittel zu lösen und spaltete nicht im geringsten mehr Salzsäure ab. Erst im Soxhletap. gelang es, den Körper mit Aether in Lösung zu bringen. Aus dieser Lösung krystallisiert er in feinen Blättchen aus, die den Smp. 148° zeigen und rein weiss und geruchlos sind.

Eine qualitative Prüfung bestätigte Halogen im Molekül dieses Körpers, sodass zuerst dennoch angenommen werden musste, man habe es mit dem erwähnten Zwischenprodukt zu tun. Eine Chlorbestimmung widerlegte aber diese Annahme, denn während ein Körper von der Zusammensetzung C_{11}-H_{13}-O-Cl einen Chlorgehalt von 18,02% verlangt, ergab die Analyse nur einen solchen von 12,38%. Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab ein Molekulargewicht von 289.

Es wurden daraufhin zwei Elementaranalysen von diesem Nebenprodukt gemacht, und die erhaltenen Werte weisen auf einen von Harries nicht angegebenen Körper von der Struktur:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH = C - CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CO - CH_2 - CH - C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad Cl \end{array}$$

hin, somit wäre dieser schwerlösliche, rein weisse und sehr schön krystallisierende Körper ein

Monochlorhydrat des Dibenzylidenäthylmethylketons:

Molekulargewicht:	Berechnet	284,74
	gefunden	289,—
Kohlenstoff:	Berechnet	75,91%
	gefunden	75,80%

Wasserstoff:	Berechnet	6,02%
	gefunden	5,98%
Chlor:	Berechnet	12,45%
	gefunden	12,38%

Es ist aber sehr gut möglich, dass, wie Harries annimmt, intermediär auch ein Chlorhydrat des Mono-Benzylidenäthylmethylketons entsteht, das aber viel weniger beständig ist. Die Tatsache, dass das Gemisch so lange und so hartnäckig HCl abgibt, stützt nach meiner Ansicht diese Auffassung.

Hydrieren des Benzylidenäthylmethylketons mit Ni u. H_2

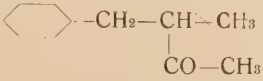
20 gr Keton in 250 ccm Alkohol (50%ig) gelöst.
1 Mol = 160 gr Keton verlangt 24 l
20 gr „ „ 3 l

Zeit	v.	Diff.	Total
10.00	450		
10.05	1100	650	
10.10	1650	550	1200
10.15	2080	430	1630
10.20	2480	400	2030
10.25	450	370	
10.30	820	330	2400
10.35	1150	270	2700
10.40	1420	270	3000

Die 3000 ccm wurden in 35 Minuten aufgenommen, es ist dies also eine Aufnahme von durchschnittlich 90 ccm in der Minute! Die Hydrierung wurde nach Aufnahme der berechneten 3000 ccm abgebrochen, trotzdem in den letzten 5 Minuten noch 270 ccm Wasserstoff aufgenommen worden waren. Wahrscheinlich wäre sonst auch die Ketogruppe noch reduziert worden.

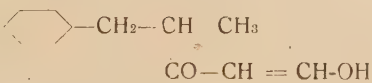
Die hydrierte Lösung wurde vom Katalysator abgenutscht und der Alkohol mit Wasserdampf abgetrieben, wobei ein Oel ausfiel. Nach dem Erkalten wurde mit Aether ausgeschüttelt, die Aetherlösung mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, der Aether abgedampft und das so erhaltene Oel vacuumdestilliert.

Das rein erhaltene Oel hat einen intensiven, angenehm fruchtartigen Geruch und siedet bei 116° unter 11 mm; es ist also das von H. Müller (Diss. 854) durch Reduktion des 1 Oxymethylen-1-benzyl-1-aceton erhaltene 1-Methyl-1-benzyl-aceton:



Zur Kontrolle stellte ich auch das Semicarbazon dieses Ketons dar und erhielt die von H. Müller beschriebenen weissen Nadeln von Smp. 112°.

III. Darstellung des Oxymethylenderivates von 1-Methyl-1-Benzyl-Aceton:



In einem Dreihalskolben von 1 Liter Inhalt, der mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Rührwerk versehen ist, bringt man 25 gr reines weisses Natriumaethylat und 100 gr absoluten Aether, und lässt unter sehr guter Kühlung mit Eis, langsam, unter kräftigem Rühren, ein Gemisch von 58 gr Benzylaethylmethylketon und 40 gr Aethylformiat hinzutropfen. Dann wird über Nacht stehen gelassen. Das Oxymethyhennatriumsalz setzt sich als amorphen Körper im Kolben ab und kann, wenn auch nur langsam, abgenutscht werden.

Das hellbraune Salz wird dann im Soxhletapparat mit Aether extrahiert und zum Trocknen im Vacuumexsikator stehen gelassen. Das so gereinigte Oxymethylennatriumsalz ist ein nahezu weisses, amorphes Pulver. Ausbeute 62%.

Darstellung mit Natriumamid.

In den Kolben kommen 20 gr unter 150 ccm reinem Benzol sehr fein zerriebenes Natriumamid, durch den Tropftrichter lässt man die Mischung von 54 gr Benzyl-Aethylmethylketon und 150 gr Benzol so langsam zufliessen, dass das sich von selbst erwärmende Reaktionsgemisch gerade noch in gelindem Sieden bleibt. Durch den mit Natronkalkrohr verschlossenen Kühler entweicht viel Ammoniak. Nach Beendigung der Hauptreaktion erwärmt man noch drei Stunden auf dem Wasserbad unter ständigem Rühren, lässt erkalten und giesst dann die braune Benzol-Lösung, aus der sich das Natriumsalz nicht ausgeschieden hat, vorsichtig vom überschüssigen Natriumamid in eine Enghalsflasche von einem Liter Inhalt, welche sofort mit einem Aufsatz versehen wird, durch den ein Rührer und ein Tropftrichter geführt werden. Unter guter Eiskühlung lässt man nun langsam 38 gr Amylformiat entropfen, rührt dann noch eine Stunde und lässt über Nacht stehen. Das gallertartige Natriumsalz wird auf der Nutsche abgesogen und im Soxhletapparat mit Aether gereinigt. Aubeute 55%.

Eine Darstellung des Oxymethylennatriumsalzes mit Natrium versagte fast ganz.

Es wurde deshalb bei weiteren Darstellungen immer mit Natriumaethylat und Aethylformiat gearbeitet, wobei später Ausbeuten bis zu 68% erreicht wurden. Das nicht in Reaktion getretene Keton konnte zum Teil wieder zurückgewonnen werden.

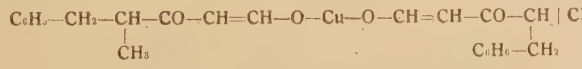
Das gereinigte Oxymethylennatriumsalz wurde dann in Wasser gelöst und, da eine Vorprobe zeigte, dass das freie Oxymethylenderivat als Oel ausfällt, mit Aether versetzt, dann mit verdünnter Phosphorsäure angesäuert und ausgeschüttelt. Das milchig ausfallende Oel geht mit gelber Farbe in den Aether. Die Aetherlösung wird im Schütteltrichter von der wässerigen Lösung getrennt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Dann wurde der

Aether abdestilliert, wobei das Oel sich dunkel färbte. Beim Versuch, das freie Oxymethylenderivat durch Vacuumdestillation zu reinigen, verharzte die Verbindung vollständig.

Bei den folgenden Darstellungen des Oxymethylenderivates wurde nur in der ätherischen Lösung des Oxymethylenderivates der Aether mit Luft abgesogen, ohne zu erwärmen. Das so erhaltene Oel ist weniger dunkel und ziemlich dünnflüssig. Beim Schütteln mit verdünntem NaOH löst sich das Oel nicht ganz, sondern es fällt ein weisser, amorpher Niederschlag aus, der an der Luft schnell braun wird. Es ist dies ein wasserunlösliches Polymerisationsprodukt, das die Enolreaktion nicht mehr zeigt. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert und das in Wasser gelöste Na-Salz tropfenweise vorsichtig mit verd. Phosphorsäure angsäeuert. Dabei fiel wieder das Oxymethylenderivat als milchiges Oel aus, das nach dem Absaugen des Aethers mit dem zuerst erhaltenen, gegen Wärme und Luft so empfindlich braunen Oel identisch war.

Während dieses Oxymethylenderivat in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid intensive Rotfärbung erzeugt, zeigt das mit Wasser gewaschene und in Alkohol gelöste Polymerisationsprodukt diese Reaktion nicht mehr.

Beim folgenden Versuch wurde das ursprünglich erhaltene und im Soxhlet gereinigte Na-Salz in Wasser gelöst und in der wässerigen Lösung mit Kupfersulfat das Cuprisalz:



gefällt. Dasselbe fällt, mit Cuprihydroxyd verunreinigt, hellgrün aus. Es wird durch Schütteln mit Aceton gelöst, vom Cu (OH_2) abfiltriert und mit Eiswasser das nun reine graugrüne Cuprisalz ausgefällt. In Aceton und Aether ist dieses Salz mit grüner Farbe löslich.

Das reine Cuprisalz wurde nun in Aether gelöst und mit verd. Säure das Oxymethylenderivat in Freiheit gesetzt. Es fiel wiederum als braunes Oel aus, das sich gegen NaOH wie die ersten Proben verhielt.

Das so aus dem Benzyläthylmethylketon rein erhaltene Oxymethylenderivat kann also nicht der gleiche Körper sein, wie der von H. Müller auf Seite 854 seiner Dissertation beschriebene (Helv. Chim. Acta 1921). Sicher aber hat der so dargestellte Körper die Formel:

$$C_6H_5 - CH_2 - CH - CH_3$$
$$CO - CH = CH - OH,$$

das geht nicht nur aus seiner synthetischen Darstellung, auch aus dem weiteren Verlauf der damit ausgeführten Reaktionen sicher hervor.

IV. Hydrieren des Oxymethylenbenzyläthylmethylketons mit Nickel und Wasserstoff.

Eine 10%ige Lösung des Oxymethylenderivates in 60%igem Alkohol und etwas Essigsäureäthylester nimmt beim Schütteln mit Nickelkatalysator und H_2 regelmässig, aber sehr langsam Wasserstoff auf. Die Aufnahme geht aber nur bis etwa zu 55% des theoretischen Wertes von 22,4 Liter H_2 auf ein Mol Substanz, wahrscheinlich weil das ausserordentlich leicht zersetzliche Ausgangsmaterial zum Teil schon vorher zersört wird. Wenigstens zeigt das Hydrierungsprodukt die Enolreaktion nicht mehr.

Da das Oxymethylennatriumsalz bedeutend beständiger ist, als das freie Oxymethylenderivat, wurde versucht, eine wässerige Lösung des Natriumsalzes zu hydieren. Tatsächlich nahm auch diese Lösung Wasserstoff auf, jedoch noch langsamer als das freie Oxymethylenderivat, und die Ausbeute betrug hier sogar nur 40% an reinem Alkohol. Auch konnte das restliche Ausgangsmaterial ebenfalls nicht zurückgewonnen werden.

Hydrieren von 40 gr Benzyl-Aethyl-Methyl-Keton-Oxymethylen mit Nichel und H_2:

Zeit	Volumen	Differenz	Total-aufnahme
8.01	450		
8.11	1090	640	640
8 21	1500	410	1050
8.31	1840	340	1390
8.41	2150	310	1700
8.51	2370	220	1920
9.00	320		
9.10	490	170	2090
9.20	620	130	2220
9.30	720	100	2320
9.40	790	70	2390
Intervall 20 Minuten:			
10 00	890	100	2490
10.20	970	80	2570
10.40	1030	60	2630
11.00	1070	40	2670
11.20	1100	30	2700
11.40	1120	20	2720
12.00	1140	20	2740
12.20	1150	10	2750
12.40	1160	10	2760
1.00	1170	10	2770
1.30	1175	5	2775

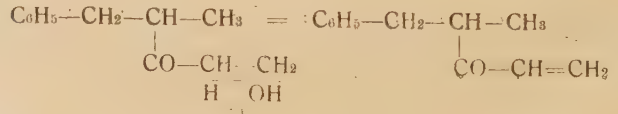
Es wurde deshalb bei weiteren Darstellungen des Keto-alkohols immer das freie Oxymethylenderivat hydriert.

In der Annahme, dass der durch Hydrieren von Oxy-methylen-Benzyl-Aethyl-Methyl-Keton erhaltene Keto-Alkohol viel beständiger sein werde, als das Ausgangs-produkt, wurde eine erste Probe folgendermassen weiter verarbeitet:

Die hydrierte Lösung wurde vom Katalysator abgenutscht, dann das klare Filtrat in Aether aufgenommen und mit Wasser der Alkohol herausgewaschen. Nach dem Trocknen der Aehter-Lösung wurde das Lösungsmittel abgedampft und die verbliebene, dunkle Flüssigkeit in Vacuum destilliert. Dabei zeigte sich aber eine Zersetzung, so dass zwar unter beständigem Stossen zwischen 100° und 160° ein Teil der Flüsigkeit überdestillierte, ohne dass es aber möglich gewesen wäre, einen sicheren Siedepunkt abzulesen. Der Rest blieb als dunkles, nach dem Erkalten glasig hartes und sprödes Harz im Destillierkolben zurück.

Also ist auch der Ketoalkohol leicht zersetzlich. Es wurde nun versucht, eine zweite Probe über die Chlorcalciumverbindung des Ketoalkohols zu reinigen.

Der trockene, rohe Ketoalkohol wurde zu diesem Zweck mit feingepulvertem Calciumchlorid verrieben und schwach erwärmt. Es entstand eine weisse, steinharte Masse, die Verbindung des Ketoalkohols mit Calciumchlorid. Diese wurde pulverisiert, mit absolutem Benzol gut durchgeschüttelt, die Aufschlemmung filtriert, gut abgepresst, dann mit Wasser versetzt und das so erhaltene Oel in Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen der Lösung mit Magnesiumsulfat wurde der Aether ohne Erwärmen abgesogen. Dieses Oel polymerisierte in wenigen Tagen zu einer zähen, kautschukartigen, farblos durchsichtigen Masse, die sich im Vacuum gut destillieren liess und bei 106° und 11m als farbloses Oel konstant überging. Eine Analyse ergab aber nicht die Werte des Keto-Alkohols, sondern zeigte, dass derselbe unter Wasser-Abspaltung in das Methylenderivat übergegangen war:



Bei längerem Stehen polymerisiert aber auch das destillierte Methylenderivat wieder.

Also ist auch das Chlorcalcium schon befähigt, dem Ketoalkohol Wasser zu entziehen. Auch bei der Destillation dieses Produktes blieb ein hellgelbes, sprödes Harz zurück, jedenfalls wieder weiterpolymerisiertes Methylenderivat.

Mit dem destillierten Metyhlenderivat ist synthetisch nichts anzufangen, da es sich bei jedem Reaktionsversuch auch bei grösster Versicht und Ausschluss höherer Temperatur sofort polymerisiert. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es sehr schwer löslich. Eisessig z. B. fällt sofort einen weissen, käsig zusammengeballten Niederschlag, der nicht mehr in Lösung zu bringen ist. Auch ein Versuch, das Methylenderivat durch Anlagern von HBr zu sättigen, scheiterte an diesem Umstand.

Die Analyse eines nochmals dargestellten, mit aller Vorsicht behandelten und unter Vermeidung höherer Temperatur gereinigten Ketoalkohols ergab ein Gemisch von Ketoalkohol und Metyhlenderivat.

Erst durch Hochvacuumdestillation (verlöschendes Kathodenlicht) konnte dieser Alkohol rein erhalten werden. Er bildet dann ein dünnflüssiges, farbloses Oel von charakteristischem Geruch. Der Körper hat die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH_2 - CH - CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CO - CH_2 - CH_2 - OH \end{array}$$

Siedepunkt im Hochvacuum = 103°

Analyse des Ketoalkohols:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH_2-CH-CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CO-CH_2-CH_2-OH \end{array} \qquad C_{12}H_{16}O_2$$

0,2427 gr Subst. gaben 0,6681 gr CO_2 und 0,1840 gr H_2O

berechnet: C = 74,98% gefunden: C = 75,10%
H = 8,39% H = 8,48%

Acetylester des Ketoalkohols:

5,76 gr Ketoalkohol, 2,34 gr Acetylchlorid und 3,60 gr reines, trockenes Pyridin (1½ Mol) wurden in einem Kölbchen zusammengegeben. Das Gemisch erwärmt sich stark. Es wurde dann 1½ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt (nicht länger, weil das Gemisch dunkel zu werden begann). Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter HCl das überschüssige Pyridin herausgeholt, dann zur Entfernung der Säure mit verdünnter NaOH geschüttelt und mit Wasser gut nachgewaschen. Dann wurde das Reaktionsgemisch in Aether aufgenommen, die Lösung getrocknet und der Aether abdestilliert. Dabei blieb ein rotes, dickflüsiges, intensiv und eigenartig riechendes Oel zurück, das leider trotz wochenlangem Aufbewahren im Vacuumexsikator nicht fest erhalten werden konnte.

Benzoylester des Ketoalkohols:

Aus 5,76 gr Ketoalkohol, 4,20 gr Benzoylchlorid und 3,60 gr Pyridin wurde wie oben versucht, den Benzoylester zu erhalten. Aber auch dieser blieb als gelbes, dickflüssiges Oel zurück und konnte nicht krystallisiert werden. Beim Destillieren im Hochvacuum spaltet er teilweise Benzoesäure ab und eine Analyse ergibt ein Gemisch von Benzoylester und Benzoesäure.

Paranitrobenzoylester des Ketoalkohols:

5,76 gr Ketoalkohol, 5,58 gr p. nitro-benzoylchlorid und 3,60 gr reines, trockenes Pyridin wurden in einem Kölbchen zur Reaktion gebracht und zur Beseitigung des Pyridins wie oben verfahren. Der Paranitrobenzoylester ist fest und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 50%igem Alkohol in gelblich weissen ganz feinen Kryställchen erhältlich.

$$C_6H_5—CH_2—CH—CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad CO—CH_2—CH_2—O—CO—C_6H_4—NO_2$$

Analyse:

0.3416 gr Subst. gaben 12,50 ccm N $C_{19}H_{19}O_5N$

b=746. t=12°, v= 12,50

gefunden: 4,19% Stickstoff

berechnet: 4,15% „

V. Condensation von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylen-Benzyl-Aethyl-Methyl-Keton.

1. Ganz trockenes, über das Kupfersalz gereinigtes Oxymethylenderivat wurde mit frisch dargestelltem Phenylhydroxylamin zusammen verrieben. Die Temperatur stieg dabei auf 65°, doch fand keine Abscheidung eines Niederschlages statt. Das Reaktionsgemisch wurde dann in Alkohol gelöst und unter ständigem Reiben mit einem Glasstab tropfenweise mit Wasser versetzt. Dabei fiel bei genügender Verdünnung ein dunkelrotes Oel aus, das, in Alkohol mit Ferrichlorid versetzt, die Enolreaktion nicht mehr zeigte.

2. Eine zweite Portion des Oxymethylenderivates wurde in Eisessig gelöst und dann erst mit der berechneten Menge Phenylhydroxylamin versetzt. Die Temperaturerhöhung war dabei nicht so stark, wie beim direkten Zusamengeben der Komponenten. Beim Ausfällen mit Wasser wurde wieder das dunkelrote Oel erhalten.

3. Eine dritte Portion wurde mit Alkohol versetzt und dann die nötige Menge Phenylhydroxylamin in kleinen Portionen beigegeben. Auch hier nur schwache Temperaturerhöhung. Diese Portion wurde nun noch einige Zeit auf dem Wasserbad schwach erwärmt und dann mit Wasser gefällt. Auch hier kam das Derivat statt eines festen Körpers als dunkel Oel heraus.

Das Reaktionsgemisch von den drei Proben wurde sodann mit Aether extrahiert, mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, gut getrocknet, der Aehter auf dem Wasserbad abgedampft und versucht, das Oel durch Vacuumdestillation zu reinigen.

Dabei zersetzte sich aber der Körper vollständig, indem schon bei einer Oelbad-Temperatur von 95° weisse, nicht condensierbare Dämpfe entwichen und im Kolben ein schwarzes Harz zurückblieb.

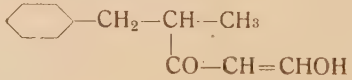
Der Versuch, ein brauchbares Phenylhydroxylaminderivat mit Oxymethylenbenzyläthylmethylketon darzustellen, musste deshalb aufgegeben werden.

Versuch zur Darstellung des Anilides des Oxymethylen-benzyl-äthyl-methyl-ketons.

Eine wässerige Lösung von genanntem Oxymethylennatriumsalz wurde mit der berechneten Menge einer wässerigen Lösung von Anilinchlorhydrat versetzt. Dabei fiel ein gelbes Oel aus, das die Enolreaktion mit Ferrichlorid nicht mehr zeigte, aber wiederum weder fest noch durch Destillaton rein erhalten werden konnte.

Der Grund, warum diese Phenylhydroxylaminanlagerungsprodukte leicht zersetzliche, nicht rein darstellbare Oele sind, ist vielleicht im rein aliphatischen Charakter des Ketons zu suchen.

Benzyläthylmethylketon:



Es wurde deshalb versucht, das Oxymethylenderivat eines gemischt aromatisch-aliphatischen Ketons, des Acetophenons, auf Phenylhydroxylamin einwirken zu lassen. Diese Versuche bilden den zweiten Teil der vorliegenden Arbeit.

II. TEIL.

I. Kondensation von Oxymethylenacetophenon mit Phenylhydroxylamin:

$$C_6H_5-CO-CH=CH-\boxed{OH \cdot H}-N(OH)-C_6H_5 \text{ gibt } C_6H_5-CO-CH=CH-N(OH)C_6H_5$$

Und Derivate davon.

II. Reduktionsprodukte des Phenylhydroxylaminmethylenacetophenons.

Und Derivate davon.

I. Darstellung von Oxymethylen-Acetophenon.

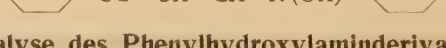
Das Natriumsalz des Oxymethylenacetophenons ist bedeutend leichter darstellbar, als das des Oxymethylenbenzylätyhlmethylketons. Sowohl bei der Darstellung mit Natriumäthylat und Aethylformiat, als auch bei Anwendung von Natriumamid und Amylformiat ist das Natriumsalz sofort fest und filtrierbar erhältlich, bei verhältnismässig guter Ausbeute (85%). Das freie Oxymethylenderivat ist auch hier ein braunes Oel, das ebenfalls unbeständig und nur über das Kupfersalz rein darstellbar ist.

Kondensation von Oxymethylenacetophenon mit Phenylhydroxylamin:

14,8 gr des über das Cuprisalz gereinigten Oxymethylenacetophenons wurden in einem Becherglas in Eisessig gelöst, und dann in kleinen Portionen insgesamt 11 gr frisches, weisses Phenylhydroylamin eingerührt. Dabei steigert sich die Temperatur auf nahezu 100°, und es fällt augenblicklich ein feinkörniger, ziegelroter Kör-

per aus, sodass nach einiger Zeit das ganze Reaktionsgemisch zu einem harten Krystallkuchen erstarrt. Dieser wird abgenutscht, auf Thon gestrichen, und nach dem Trocknen in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten fällt der Körper fein krystallin mit rotgelber Farbe direkt analysenrein aus. Er hat einen Schmelzpunkt von 142°, ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Wärme sehr leicht löslich und krystallisiert beim Erkalten des Lösungsmittels in fächerartigen Kryställchen wieder aus. Besonders leicht löslich ist er auch in kaltem Methylalkohol. Aus der Mutterlauge des Reaktionsgemisches kann durch Fällen mit Wasser ein dunkler, schmieriger Schlamm erhalten werden, der, auf Thon gestrichen und einige Tage stehen gelassen, zu einer festen, etwas mit Harz vermischten Krystallmasse erstarrt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol ist auch hieraus noch reines Phenylhydroxylaminderivat erhältlich, sodass eine Totalausbeute von 80% erreicht wurde, wobei die ausgehenden 20% wohl zum grösseren Teil beim öfteren Umkrystallisieren verloren gehen, als durch Verharzen während der Anlagerungsreaktion.

Der Körper $C_6H_5—CO—CH=CH—N(OH)—C_6H_5$ ist in kalter, verd. NaOH nur wenig löslich. Beim Erhitzen mit Natronlauge entsteht zuerst ein starker Geruch nach Isonitril, später nach Acetophenon, was darauf schliessen lässt, dass der Körper bei seiner Doppelbindung aufgesprengt wird:



Analyse des Phenylhydroxylaminderivates:

$C_{15}H_{13}O_2N$

0,1980 gr Subst. gaben 10,0 ccm N b=740 mm t=14°

berechnet: 5,85% Stickstoff

gefunden: 5,81% „

Da bei der Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel bei obiger Reaktion eine, wenn auch nur minime Verharzung entsteht, und da anderseits das Konden-

sationsprodukt sowieso aus Alkohol umkrystallisierbar ist, wurde bei einer folgenden Kondensation statt Eisessig Aethylalkohol angewannt. Dabei geht die Reaktion nicht so schnell vor sich, die Temperatur steigt nur auf etwa 60°, und sonderbarerweise nimmt hier das Kondensationsprodukt eine intensiv gelbe Färbung an, die es auch bei öfterem Umkrystallisieren behält. Der Körper aber ist bei beiden Darstellungsarten derselbe, was aus der Identität der daraus dargestellten Derivate unzweifelhaft hervorgeht.

Metyläther des Phenylhydroxylaminderivates:

$$C_6H_5—CO—CH=CH—N(O—CH_3)—C_6H_5$$

4,78 gr des Phenylhydroxylaminderivates wurden mit wenig Alkohol verrieben und mit verd. NaOH schwach erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit 7,56 gr Dimethylsulfat versetzt und geschüttelt. Die Temperatur stieg dabei auf 42°, und es fiel ein gelber Körper aus, teils amorph, beim Reiben mit dem Glasstab aber in ganz feinen, kaum sichtbaren Blättchen. Aus Pyridin umkrystallisiert zeigt der Aether einen Schmelzpunkt von 91°.

Analyse:

0,2816 gr Subst. gaben 13,50 ccm Stickstoff
b = 735 mm t = 12° $C_{16}H_{15}O_2N$
berechnet: 5,53% Stickstoff
gefunden: 5,47% „

Acetylester des Phenylhydroxylaminderivates:

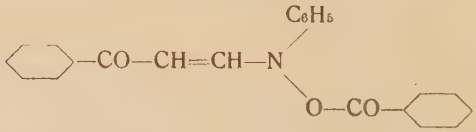
$$C_6H_5—CO—CH=CH—N(O—CO—CH_3)—C_6H_5$$

4,78 gr Phenylhydrxylaminderivat wurden in möglichst wenig Pyridin gelöst und mit 2 gr Acetylchlorid unter Eiskühlung versetzt. Dabei setzt unter starker Wärmeentwicklung eine stürmische Reaktion ein, nach

deren Beendigung noch 2 Stunden auf dem Wasserbad bei kleiner Flamme erwärmt wurde. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde das braungefärbte Gemisch mit eiskalter verd. HCl ausgeschüttelt zur Entfernung des überschüssigen Pyridins, dann mit Sodalösung die Säure herausgewaschen und mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt. Das schwarze, harzige Reaktionsprodukt wurde abgenutscht und auf Thon gestrichen; es krystallisierte aber nicht. In Benzin war der Körper unlöslich, in Alkohol oder Pyridin leicht löslich, doch fiel bei Wasserzugabe wieder der gleiche schmierige Körper aus.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Phenylhydroxylaminderivat wiederum in möglichst wenig Pyridin gelöst, dann aber die berechnete Menge Acetylchlorid zuerst ebenfalls mit Pyridin zur Reaktion gebracht und abgekühlt, um die Reaktionswärme zwischen Pyridin und Säurechlorid von der Hauptreaktion fernzuhalten. Trotzdem und trotz starker Eiskühlung trat wiederum eine starke Reaktion ein. Ohne auf dem Wasserbad zu erwärmen, wurde bis andern Tags stehen gelassen, dann zur Reinigung wie bei der ersten Reaktion verfahren und der Aether abdestilliert. Wiederum blieb eine harzige Masse zurück, welche nicht umkrystillisiert werden konnte.

Benzoylester:



4,78 gr Phenylhydroxylaminderivat wurden in möglichst wenig Pyridin gelöst; dann wurden 2,80 gr Benzoylchlorid mit 2,36 gr Pyridin versetzt und die Lösung abgekühlt. Beim Zusammengeben der beiden Lösungen entstand eine Temperaturerhöhung auf 55°. Ohne zu erwärmen, wurde 12 Stunden stehen gelassen. Zur Reini-

gung von Pyridin und Säure wurde wieder mit verd. Säure und Sodalösung geschüttelt. Bei der Zugabe von Wasser fiel ein gelber, amorpher Körper aus, der beim Durchschütteln mit Aether nicht in Lösung ging. Dieser wurde abfiltriert und die Aetherlösung getrocknet. Der ausgefallene Körper wurde aus Pyridin umkrystallisiert, wobei mit Wasser schöne, goldglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 179° bis 180° ausgefällt wurden. In kaltem Alkohol und Aether, sowie in Benzin und Eisessig ist dieser Körper schwer löslich, besser löslich in heissem absol. Alkohol oder Methylalkohol, leichtlöslich in Pyridin.

Analyse: $C_{22}H_{17}O_3N$

0,2325 gr Subst gaben 8,55 ccm N_2 b. = 746 mm.
t. = 16°

berechnet: 4,09% Stickstoff
gefunden: 4,13% „

Von der Aetherlösung blieb beim Abdampfen des Lösungsmittels ein amorpher gelber Körper zurück, der erstmals den Schmelzpunkt 127° zeigte, nach dreimaligem Umkrystallisieren sich aber als mit dem Ausgangsmaterial identisch erwies. Die Ausbeute an Benzoylester war denn auch nur eine schlechte, sie betrug statt 6,86 gr nur 4,0 gr, was einer Ausbeute von 59% entspricht. Vom Ausgangsmaterial konnte ca. 1 gr zurückgewonnen werden.

Auf diese Weise konnte auch der Paranitrobenzoylester des Phenylhydroxylaminmethylenacetophenons dargestellt werden .

P-nitro-benzoyl-Ester:

$$C_6H_5 - CO \quad CH=CH - N(-O-CO-C_6H_4-NO_2) - C_6H_5$$

4,78 gr Phenylhydroxylaminderivat wurden in Pyridin gelöst und 3,72 gr feingepulvertes p.nitrobenzoylchlorid in kleinen Portionen unter Schütteln und Kühlen bei-

gegeben. Dann wurde drei Stunden auf dem Wasserbad auf 60° bis 70° erwärmt und bis andern Tags stehen gelassen.

Beim Versetzen mit Eiswasser und HCl fiel eine schlammige Masse aus. Diese wurde abfiltriert, mit Sodawasser und Wasser ausgewaschen und getrocknet. Beim Versetzen mit Alkohol löst sich der grösste Teil der Substanz leicht auf, während schöne, gelbrote Nädelchen zurückbleiben. Diese sind schwerlöslich in kaltem Alkohol, lassen sich aus 25%igem, heissem Alkohol aber gut umkrystallisieren zu prächtigen hell-gelbroten Nädelchen vom Schmelzpunkt 216°.

Analyse:

0,005738 gr Subst. gaben 0,362 ccm N_2 $C_{22}H_{16}O_5N_2$

t = 19°

b = 749 mm.

berechnet: 7,21% Stickstoff

gefunden: 7,24% „

Semicarbazon des Phenylhydroxylaminderivates:

$$C_6H_5—C-CH=CH—N-C_6H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad OH$$
$$N-NH-CO-NH_2$$

4,78 gr Phenylhydroxylaminderivat wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2,23 gr Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser versetzt. Dann wurden 2 gr feinpulverisiertes, trockenes Kaliumacetat zugegeben und kräftig geschüttelt. Dabei fiel ein Teil des Ausgangsmaterials wieder aus, wurde aber durch Zugabe von Alkohol von neuem in Lösung gebracht. Das Reaktionsgemisch wurde sodann 24 Stunden stehen gelassen. In dieser Zeit fiel ein weisser, amorpher Körper aus, der abfiltiert und mit verd. Alkohol ausgewaschen wurde. Wird dieser Körper in heissem Alkohol gelöst und die Lösung heiss filtriert, so fällt beim Erkalten das reine Semicarbazon in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 227° aus.

Aus dem Filtrat lässt sich mit Wasser ein gelber Niederschlag fällen, der ein Gemisch von Semicarbazon und unverändertem Ausgangsmaterial ist. Da der Ausgangskörper leicht, das Semicarbazon aber bedeutend schwerer ätherlöslich ist, lässt sich das Gemisch auf diese einfache Art trennen.

Das Semicarbazon ist in kalten Lösungsmitteln wie Aether, Alkohol, Eisessig, Benzin etc. schwerlöslich, leichtlöslich in heissem Methylalkohol, und wird am besten aus heissem Aethylalkohol umkrysstallisiert.

Analyse: $C_{16}H_{18}O_2N_4$

0,0986 gr Subst. gaben 16,10 gr ccm N_2

t = 10

b = 742

berechnet: 18,91% Stickstoff

gefunden: 18,94% „

Während einerseits die Synthese aus dem Oxymethylenderivat und Phenylhydroxylamin, anderseits die Analyse die angenommene Zusammensetzung des Kondensationsproduktes verbürgen, beweisen die Ester und der Aether die Gegenwart der N—OH Gruppe, während das Semicarbazon die Anwesenheit der Ketogruppe ausser Zweifel stellt. Es bleibt also nur noch für die angenommene Oxymethylendoppelbindung den Beweis zu erbringen.

Schon die typischen Reaktionen wie Entfärbung von Bromlösung oder mit Soda versetzter Kaliumpermanganatlösung beweisen die Anwesenheit einer Doppelbindung. Ausserdem wurde versucht, das Dibromderivat darzustellen.

Di-Bromderivat des Phenylhydroxylaminmethylenacetophenons:

5 gr Substanz wurden in Chloroform gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit einer 10%igen Brom-Chloroformlösung titriert. Die Lösung nahm nicht ganz den theoretischen Wert an Br auf. Das sich bildende

Dibromid schien nicht gut chloroformlöslich zu sein, oder doch weniger gut löslich als das Ausgangsmaterial, denn es fiel bei der Chloroform-Brom-Zugabe fortwährend ein gelber Niederschlag aus. Dieser Niederschlag war aber sehr harzig und mit einem dunkeln Schlamm vermischt. Nur mit grossem Verlust war durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol ein schwerer, amorpher, nicht rein aussehender hellbrauner Körper erhältlich, dessen Schmelzpunkt zwischen 190° und 197° lag. Dieser Körper erwies sich als sehr unbeständig, er wurde am Licht rasch dunkel und sinterte dann zu einer klebrigen Masse zusammen, die sich nicht mehr umkrystallisieren liess.

II. Reduktionsprodukte des Phenylhydroxylaminderivates

a) Reduktion mit Zinkstaub.

5 gr Phenylhydroxylaminderivat wurden in Alkohol und Eisessig gelöst und bei Wasserbadtemperatur mit kleinen Portionen Zinkstaub versetzt. Die anfangs intensiv gelbgefärbte Lösung entfärbte sich dabei fast ganz. Nachdem sich die Farbe der Lösung bei Zinkstaubzugabe nicht mehr veränderte, wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbad weitererhitzt, dann vom Zinkschlamm abgegossen und der Rückstand einigemal mit Alkohol ausgewaschen. Die filtrierte Lösung wurde dann mit viel Wasser versetzt, wobei ein amorpher gelber Körper ausfiel. Dieser wurde abgesogen, in heissem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und abgekühlt; dabei fiel in feinen Nädelchen ein hellgelber einheitlicher Körper aus, der den Schmelzpunkt 132° zeigte. Ausbeute 88%.

Analyse dieses ersten Reduktionsproduktes:

$C_{15}H_{13}ON$

0,3024 gr Subst. gaben 16,80 ccm N_2 t = 16°

b = 742 mm.

berechnet: 6,275% N

gefunden: 6,28% N

In der Annahme, dass dieser Körper die Zusammensetzung $C_6H_5 — CO — CH = CH — NH — C_6H_5$ haben

werde, (eine Sättigung der Doppelbindung war nicht zu erwarten) also das Anilid des Oxymethylenacetophenons sei, wurde zur Identifizierung dieser Körper synthetisch dargestellt.

Anilid:

$C_6H_5-CO-CH=CH-NH-C_6H_5$

Eine wässerige Lösung von 5,1 gr Oxymethylennatriumsalz wurde mit einer wässerigen Lösung von 3,9 gr Anilinchlorhydrat versetzt. Es setzte sich sofort ein hellgelber Niederschlag ab. Derselbe wurde gut mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Die hellgelben Nädelchen zeigten den Schmelzpunkt 132°, der Körper ist also identisch mit dem ersten Reduktionsprodukt.

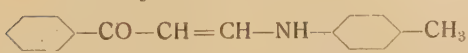
Reduktionsprodukt:	Smp. = 132°
Synthet. Anilid:	Smp. = 132°
Mischschmelzpunkt:	= 131,5°

Bei der Reduktion mit Zinkstaub wird also im Phenylhydroxylaminderivat, wie erwartet wurde, nur die N-OH-Gruppe zur NH-Gruppe reduziert, während die Doppelbindung nicht angegriffen wird.

Toluidid:

Zu gleicher Zeit mit dem Anilid wurde auch das Toluidid des Phenylhydroxylaminderivates dargestellt. Beim Zusammengeben der conc. wässerigen Lösungen von 5,1 gr Oxymethylennatriumsalz und 4,3 gr Toluidinchlorhydrat fällt ein gelber Körper aus, der, aus heissem Alkohol umkrystallisiert, in schönen, goldgelben Nadeln ausfällt. Schmelzpunkt: 147°

Analyse des Toluidids:



$C_{16}H_{15}ON$

0,1280 gr Subst. gaben 6,75 ccm N t = 16°
b = 738 mm.

berechnet: 5,908% Stickstoff
gefunden: 5,92% „

b) Reduktion mit Wasserstoff und Nickel.

8 gr des Phenylhydroxylaminderivates wurden in einem Gemisch von Methylalkohol und Essigsäureäthylester gelöst, und unter Schütteln mit Wasserstoff und Nickelkatalysator hydriert. Die Wasserstoffaufnahme ging normal vor sich, und die Reduktion wurde unterbrochen, nachdem die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen war. Es wurde vom Katalysator abgenutscht und dem Filtrat Wasser zugegeben, wobei ein körniger, hellgelber Niederschlag ausfiel. Dieser Körper wurde abfiltriert und aus heissem Alkohol umkrystallisiert, wobei er in schönen, goldgelben Nädelchen ausfiel. Nach zweimaligem Umkrystallisieren zeigte das Reduktionsprodukt den Schmelzpunkt 132°. Es war also auch bei dieser Reduktion vorerst nur die am Stickstoff stehende Hydroxylgruppe reduzert worden, während die Oxymethylendoppelbindung intakt geblieben war. Ausbeute an reinem Anilid 86%.

Eine Reagensglasprobe zeigte, dass dieses erste Reduktionsprodukt immer noch ungesättgten Charakter hat. Es wurde deshalb versucht, durch Darstellen des Dibromides das Vorhandesein der Doppelbindung zu beweisen. Sonderbarerweise ist dieses viel leichter darstellbar, als dasjenige aus dem Phenylhydroxylaminderivat.

Zwar fällt beim Titrieren der in Chloroform gelösten Substanz mit einer 10%igen Brom-Chloroform-Lösung auch hier ein schmieriger, gelbbrauner Körper aus. Aber beim Behandeln dieses Niederschlages mit kaltem, 95%igem Alkohol gehen alle Verunreinigungen mit gelber Farbe in Lösung, während das Bromderivat als weisser, körniger Niederschlag abfiltriert werden konnte. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heissem Methyl-Alkohol ist das Dibromderivat rein weiss, krystallin und zeigt einen scharfen Schmelzpunkt von 170°.

Halogenbestimmung des Dibromides:

$C_{15}H_{13}O\,N\,Br_2$

$C_6H_5—CO—CHBr—CHBr—NH—C_6H_5$

0,1380 gr Substanz gaben 0,1004 gr AgBr
berechnet: 41,73% Br
gefunden: 41,79% Br

Weitergehende Reduktion mit Nickel und Wasserstoff:

8 gr Phenylhydroxylaminderivat wurden in einem Alkohol-Essigester-Gemisch gelöst, der Lösung 20 gr ganz frischer Nickelkatalysator beigegeben und dann unter kräftigem Schütteln hydriert.

Während ziemlich genau bis zur Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff die Reduktion in normaler Zeit verlief, sank später die Wasserstoffaufnahme in gleichen Zeitabschnitten immer mehr, ohne aber beim Stand einer Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff ganz aufzuhören. Die Hydrierung wurde hier unterbrochen.

Nachdem vom Katalysator abgesogen war, wurde wie bei der ersten Reduktion mit Wasser versetzt. Es fiel wenig eines körnigen Niederschlages aus, der abfiltriert und umkrystallisiert, sich mit dem Anilid identisch erwies. Ausbeute an Anilid diesmal noch 13%.

Da auch bei weiterer Wasserzugabe nur eine schwache Trübung entstand, war anzunehmen, dass der Rest des Reduktionsproduktes sehr leicht alkohol- und essigesterlöslich sein müsse.

Nachdem es sich erwiesen, dass mit Wasserdampf nur die reinen Lösungsmittel übergingen, wurden Essigester und Alkohol mit Wasserdampf abgetrieben, bis sich der Kolbeninhalt stark trübte. Beim Erkalten fiel nun ein hellgelber, amorpher Körper aus, der abfiltriert und aus 50%igem Alkohol umkrystallisiert wurde, wobei er in hellgelben, ganz feinen Nädelchen ausfiel. Nach öfterem Umkrystallisieren zeigte der Körper einen Schmelzpunkt von 108°. Eine Probe im Reagensglas nahm kein Brom mehr auf, sodass also ein gesättigter Körper vorliegen musste. Dieses zweite Reduktionsprodukt ist in den meisten Lösungsmitteln viel leichter löslich als sein Ausgangsprodukt. Besonders in Aether,

Methyl- und Athylalkohol ist es sehr leicht löslich, lässt sich aber aus stark verdünntem Alkohol doch gut umkrystallisieren.

Analyse des 2. Reduktionsproduktes:

0,3462 gr Subst. gaben 18,85 ccm N_2 $t = 16,5°$
$b = 747$ mm.

berechnet: 6,22% Stickstoff
gefunden: 6,20% „

Es liegt also der Körper:

$$C_6H_5—CO—CH_2-CH_2—NH—C_6H_5$$

vor.

Phenacyl-phenyl-methyl-amin.

Um zu beweisen, dass im zweiten Reduktionsprodukt die Ketogruppe noch vorhanden ist, wurde das Semicarbazon dieses Körpers dargestellt:

Semicarbazon:

$$C_6H_5-C(=N—NH—CO-NH_2)-CH_2-CH—NH—C_6H_5$$

2,25 gr des bei 108° schmelzenden Reduktionsproduktes wurden in Alkohol gelöst und eine Lösung von 1,1 gr Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser beigegeben. Dieses Gemisch wurde mit 1 gr K-acetat versetzt und dann solange tropfenweise Alkohol zugegeben, bis sich das ausgefallene Ausgangsprodukt wieder gelöst hatte. Nach 24 Stunden hatte sich wenig Semicarbazon abgesetzt in feinen, weissen Nädelchen. Es wurde abfiltriert und getrocknet. Aus dem Filtrat liess sich mit Wasser ein Niederschlag fällen, der sichtbar aus zwei verschiedenen Körpern bestand. Der gelbe Teil dieses Niederschlages war leichter alkohollöslich als ein weisser Körper, der durch kalten Aetyhlalkohol nicht gelöst wurde. Während sich der erstere Körper nach dem Fällen mit Wasser und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol als unverändertes Reduktionsprodukt

herausstellte, war der weisse Niederschlag in heissem Methylalkohol löslich und fiel beim Erkalten der Lösung in reinen weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 140° aus, die durch die Analyse als das Semicarbazon des Reduktionsproduktes bestätigt wurden.

Analyse des Semicarbazons:

0,1479 gr Subst. gaben 25,32 ccm N_2 b = 742
t = 11

berechnet: 19,85% Stickstoff
gefunden: 19,81% „ $C_{16}H_{18}ON_4$

Versuch zur Darstellung des Nitrosodervates:

$$C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-N(NO)-C_6H_5$$

2,25 gr des zweiten Reduktionsproduktes wurden in Alkohol gelöst und 1 gr Natriumnitrit beigegeben, das in einigen Tropfen verd. HCl gelöst wurde. Es schied sich sofort ein weisser pulveriger Niedrschlag von NaCl aus, der bei Zugabe von wenig Wasser wieder gelöst wurde. Die klare Lösung wurde über Nacht stehen gelassen, ohne dass sich in dieser Zeit ein Niederschlag bildete. Erst mit viel Wasser fiel ein milchiger, hellbrauner Niederschlag aus, der abfiltriert und aus Alkohol wieder gefällt wurde. Ein Teil dieses unbeständigen Niederschlages wurde mit Phenol- und Schwefelsäure versetzt und erhitzt, worauf bei Uebersättigung mit NaOH die für sekundäre Basen typische dunkel-violett-blaue Färbung entstand.

Leider konnte das feste Derivat nicht rein erhalten werden; es fällt auch bei mehrmaligem Umkrystallisieren, d. h. Lösen in Alkohol und Wiederausfällen, braun aus, dunkelt sofort stark nach und hat einen ganz unbestimmten Schmelzpunkt.

Die Tatsache, dass auch bei der Darstellung des zweiten Reduktionsproduktes die Hydrierung unterbrochen werden musste, bevor die Wasserstoffaufnahme vollständig aufgehört hatte, veranlasste uns, eine wei-

tere Portion des Phenylhydroxylaminderivates bis zur vollständigen Sättigung mit Wasserstoff zu hydrieren. Dabei wurde ein Vielfaches des Substanzgewichtes an Katalysator angewandt und die Hydrierlösung von Zeit zu Zeit erwärmt und durch Einleiten von Luft activiert. Auf diese Weise war noch ein Fünftel des früher aufgenommenen Wasesrstoffes mehr zu addieren, d. h. wenn die zur Reduktion der N—OH-Gruppe mit der Doppelbindung nötige Menge Wasserstoff aufgenommen war, so konnte auf diese Art noch ca. ein Fünftel des schon eingeführten Wasserstoffes addiert werden. Es musste demzufolge noch ein drittes Reduktionsprodukt entstehen, wenn auch allem Anschein nach in schlechter Ausbeute.

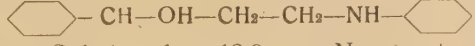
Ausführung: 10 gr des Phenylhydroxylaminderivates wurden in einem Gemisch von Aethylalkohol, Methylalkohol und Essigester gelöst, mit 50 gr frisch reduziertem Katalysator versetzt und unter kräftigem Schütteln und öfterem Erwärmen des Gemisches hydriert.

Ein Mol = 239 gr kann 22,4 Liter H_2 oder ein Vielfachef davon aufnehmen, 10 gr also 930 ccm oder ein Vielfaches. Die ersten 930 ccm wurden innerhalb 40 Minuten aufgenommen. Dann aber nahm die Aufnahme rasch ab, sodass für die nächsten 930 ccm mehrere Stunden beansprucht wurden. Beim Stand 1860 ccm wurde unterbrochen, activiert, und gleichzeitig die Hydrierflasche auf dem Wasserbad auf einer doppelten Lage Filtrierpapier langsam angewärmt, bis der Essigester der Hydrierlösung zu sieden begann. Waren vor dem Activieren nur noch 30 ccm in der Stunde aufgenommen worden, so betrug die Wasserstoffaufnahme nachher 120 ccm, um aber in der nächsten Stunde schon wieder auf 40 ccm zu sinken. Nach mehrmaligem Activieren und Erwärmen gelang es, noch 420 ccm Wasserstoff zu binden.

Nach dem Abnutschen vom Katalysator wurde die Lösung mit Wasser versetzt, wobei diesmal kein Niederschlag des ersten Reduktionsproduktes entstand. Ester und Alkohol wurden nun mit Wasserdampf abgetrieben, bis sich der heisse Kolbeninhalt zu trüben begann. Beim Erkalten fiel der gelbe Körper vom Schmelzpunkt 108° aus, also das zweite Redubktionsprodukt, in einer Ausbeute von 67%. Wo aber waren die fehlenden geblieben? Bei weiterem Uebertreiben der letzten Reste des Lösungsmittels setzte sich am Boden ein braunes, stark richendes Oel ab. (Geruch Furon — artig). Dieses Oel wurde in Aether aufgenommen, die Lösung getrocknet, der Aether abdestilliert, und das Oel einem Kältegemisch ausgesetzt, wobei es langsam zu einer braunen, knetigen Masser erstarrte. Diese wurde in wenig Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und abgekühlt, wobei der neue Körper in hellbraunen Blättchen ausfiel, die beim Abnutschen zu einer kompakten, glänzenden Schicht zusammenfielen. Bei wiederholtem Umkrystallisieren erhält man den Körper schliesslich in grossen, fast weissen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 60,50°.

Der Körper ist sehr leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schon in der Kälte. Deshalb ist auch das öftere Umkrystallisieren mit viel Verlust verbunden; am besten löst man die Substanz in wenig Alkohol und fällt mit viel Wasser aus, bis eine milchige Trübung entsteht und lässt dann 24 Stunden stehen, wobei die prächtigen Schuppen ausfallen. An der Luft dunkelt der Körper mit der Zeit etwas nach.

Analyse des 3. Reduktionsproduktes:



0,3360 gr Subst. gaben 18,0 ccm N_2 t = 11
b = 747

berechnet: 6,16% Stickstoff
gefunden: 6,16% „ $C_{15}H_{17}ON$

Benennung: 1-Phenyl-1-hydroxyl-3-anilido-propan.

Dieses dritte Reduktionsprodukt gibt kein Semicarbazon mehr.

Es wurden 1,15 gr desselben in ein wenig Alkohol gelöst, eine Lösung von 0,6 gr Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser beigegeben und das Gemisch mit 0,5 gr fein pulverisiertem, wasserfreien K-acetat versetzt; dann wurde Alkohol zugegeben bis sich das K-acetat vollständig gelöst hatte. Dann wurde 24 Stunden stehen gelassen. Es bildete sich in dieser Zeit kein Niederschlag. Nun wurde mit Wasser versetzt bis zur beginnenden Trübung und dann wiederum 24 Stunden stehen gelassen. Es hatten sich wenige Blättchen abgesetzt, die, abfiltriert und getrocknet, den Schmelzpunkt 59° zeigten, also noch etwas vrunreinigtes Ausgangsmaterial waren. Durch weiteren Zusatz von Wasser konnten 0,7 gr des Ausgangsmaterials zurückgewonnen werden.

Ein zweiter Versuch verlief wie der erste. Es scheint also, dass dieser Körper keine Ketogruppe mehr enthält. Auch die viel hellere, fast weisse Farbe dieses letzten Reduktionsproduktes gegenüber dem gelbgefärbten Keton $C_6H_5 — CO — CH_2 — CH_2 — NH — C_6H_5$ lässt darauf schliessen, dass die Ketogruppe reduziert wurde; ferner spricht dafür auch die verschiedene Löslichkeit der einzelnen Reduktionsprodukte in verd. HCl: Während das Phenylhydroxylaminderivat teilweise alkali-löslich ist, zeigen das Anilid und das gesättigte Keton schon eine schwache Basicität, beruhend auf der sekundären Aminogruppe —NH— aber durch die Ketogruppe abgeschwächt. Das letzte Reduktionsprodukt löst sich in verd. Salzsäure glatt auf und lässt sich mit Alkalien wieder ausfällen. Ein Beweis mehr, dass die Ketogruppe sehr wahrscheinlich nicht mehr vorhanden sein wird.

Die Analyse des Körpers sagt allerdings nicht viel darüber aus, ob dieser die Formel

I. $C_5H_5—CO—CH_2—CH_2—NH—C_6H_5$

oder II. $C_6H_5—CH—(OH)—CH_2—CH_2—NH—C_6H_5$

besitzt, immerhin ist ja für Körper I, der bei 108° schmilzt, durch das Semicarbazon, das Nitrosoderivat und die Analyse mit Sicherheit festgestellt, dass diesem die Formel I zuzuschreiben ist. Der zuletzt dargestellte Körper kann also nicht die gleiche Formel besitzen, und wenn die Analyse zeigt, dass kein Spaltungsprodukt vorliegt, so kann der Körper nichts anderes sein als der Alkohol nach Formel II. Zum Beweis dieser Annahme wurde versucht, ein Derivat dieses Alkohols darzustellen. Während der Versuch beim Acetylester und Benzoylester misslang, gelang die Darstellung des Paranitrobenzoylesters ohne Schwierigkeit.

Paranitrobenzoylester des Alkohols:

$$C_6H_5—\underset{\displaystyle O—CO—C_6H_4—NO_2}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_2—NH—C_6H_5$$

1,15 gr des dritten Reduktionsproduktes wurden in 1 gr reinem Pyridin gelöst und 1 gr fein pulverisiertes Paranitrobenzoylchlorid beigegeben. Dann wurde über Nacht stehen gelassen. Nach dem Auswaschen mit verd. Säure und Sodalösung blieb ein amorpher Körper zurück, der in Aether aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen der Lösung wurde der Aether abdestilliert und der so erhaltene hellgraue amorphe Körper in heissem Alkohol aufgenommen, worauf aber beim Erkalten der Lösung nur eine Trübung entstand. Daraufhin wurde die Lösung nochmals erwärmt und bis zur beginnenden Trübung mit heissem Wasser versetzt, worauf beim Erkalten ein fast weisser, leider nicht schön krystalliner Körper ausfiel. Nochmaliges Umkrystallisieren veränderte weder Aussehen noch den Schmelzpunkt, sodass der Körper als rein angenommen werden musste. Schmelzpunkt: 126°.

Analyse:

0,2869 gr Subst. gaben 18,40 ccm N_2 $t = 20^0$
$b = 749$ mm.

berechnet: 7,45% Stickstoff
gefunden: 7,39% „ $C_{22}H_{20}O_4N_2$

Reduktionsprodukte des Phenyl-hydroxyl-amin-Derivates.

	Farbe:	Schm. P:	H Aufn.:	Schm. P Semicarb.:	Schm. P des Dibromids:
Kondensationsprodukt:	rot	142°	—	227°	190°—197°
I. Reduktionsprodukt: Anilid.	intens. gelb	132°	H_2	170°	170°
II. Reduktionsprodukt: Gesättigtes Keton	hellgelb	108°	2 H_2	140°	—
III. Reduktionsprodukt: Alkohol	weiss	60,5°	3 H_2	—	—

Zusammenstellung der Resultate.

I. **Kondensation von Benzaldehyd mit Aethyl-Methyl-Keton.**

a) Benzylidenäthylmethylketon;
b) Dibenzylidenäthylmethylketon (Monochlorhydrat).

II. **Neue Darstellungsmethode von Benzyläthylmethylketon.**

III. **Oxymethylenderivat des Benzyläthylmethylketons:**

a) Natriumsalz;
b) Kupfersalz;
c) Freies Oxymethylenderivat.

IV. **Katalytische Reduktion des Oxymethylenderivat:**

a) Ketoalkohol;
b) Chlorcalciumverbindung des Ketoalkohols;
c) Methylenderivat;
d) Versuch zur Darstellung des Acetyl- und Benzoylesters;
e) Paranitrobenzoylester.

V. **Kondensation von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylen-Benzyläthylmethylketon:**

a) ohne Lösungsmittel
b) mit Eisessig
c) mit Alkohol
} kein brauchbares Resultat

d) Anilid (synthetisch) nicht rein darstellbar.

VI. **Oxymethylen-Acetophenon:**

a) Natriumsalz;
b) Kupfersalz;
c) Freies Oxymethylenderivat.

VII. **Kondensation von Oxymethylen-Acetophenon mit Phenylhydroxylamin:**

a) mit Eisessig;
b) mit Alkohol.

Kondensationsprodukt:

1. Methyl-Aether;
2. Acetyl-Ester;
3. Benzoylester;
4. Paranitrobenzoylester;
5. Semicarbazon;
6. Dibromid.

VIII. **Reduktion des Phenylhydroxylaminderivates:**

A. Mit Zinkstaub:

Zum Anilid des Oxymethylenderivates.
Synthetische Darstellung dieses Anilides.
Synthetische Darstellung des Toluidides.

B. Mit Wasserstoff und Nickelkatalysator:

Erstes Reduktionsprodukt: Anilid.
Zweites Reduktionsprodukt: Gesättigtes Keton
Benennung: Phenacyl-phenyl-methl-amin.
Drittes Reduktionsprodukt: Alkohol.
Benennung: 1-Phenyl-1-hydroxyl-3-anilido-propan.

Anilid: Dibromid desselben.

Gesättigtes Keton:

a) Semicarbazon;
b) Nitrosoderivat.

Alkohol: Paranitrobenzoylester desselben.

VITA.

Ich, Alfred Christen, Bürger von Basel und von Wynau (Bern), wurde am 10. März 1893 als Sohn des Gottfried Christen und der Adeline geb. Lienhard in Wynau geboren. Ich besuchte die Primarschulen in Brittnau und Läufelfingen und dann die Sekundarschule in Basel. Im Jahre 1910 fand ich Aufnahme in der Handelsabteilung der obern Realschule, Basel. Nach bestandener Diplomprüfung verliess ich diese Anstalt im Jahre 1913, um mich nach Frankreich in Stellung zu begeben. Infolge des Krieges zur Rückreise gezwungen, fand ich Anstellung bei der Firma Clavel & Lindenmeyer, Färberei und Appretur in Basel. Meine Tätigkeit daselbst bestimmte mich, Chemie zu studieren. Im Herbst 1917 bestand ich die Realmaturitätsprüfung, worauf ich an der Universität Basel mein oft durch Militärdienst unterbrochenes Studium begann. Zweimal, im Frühjahr 1919 und im Sommer 1920 unterbrach ich meine Studien, da ich als Schweizersoldat Gelegenheit zu längeren Reisen nach Serbien und Rumänien hatte.

Anfangs Sommersemester 1920 bestand ich das anorganische und physikalisch-chemische Vorexamen und im März 1922 das organische Vorexamen. Von diesem Zeitpunkt an war ich mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit beschäftigt, die ich um Weihnachten 1924 abschloss.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, E. Faust, F. Fichter, A. Hagenbach, H. Preiswerk, M. Reinhard, H. Rupe, C. Schmidt, H. Veillon, H. Zickendraht.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen diesen Herren meinen wärmsten Dank auszusprechen, insbesondere Herrn Prof. H. Rupe für die Anregungen und Ratschläge bei Ausführung der vorliegenden Arbeit.